

# イミノ結合をもつ五員環状複素環化合物の光付加反応

著者	河村 保彦
号	817
発行年	1983
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/24527">http://hdl.handle.net/10097/24527</a>

氏名・(本籍)	かわむらやすひこ 河村保彦
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 817 号
学位授与年月日	昭 和 58 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研 究 科 専 攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻
学位論文題目	イミノ結合をもつ五員環状複素環化合物の光付加反応
論文審査委員	(主査) 教 授 向 井 利 夫      教 授 伊 東 徹 教 授 高 瀬 嘉 平

## 論 文 目 次

第一章 緒 論

第二章 環状イミノ化合物の光付加反応

第三章 環状イミノ化合物の励起状態の考察および反応機構

# 論文内容要旨

## 第一章 緒 論

光環状付加反応は有機光化学の分野のうちでも最も詳細に研究された光反応であり、数多くの反応例が報告されている。この反応は合成化学的側面からの関心とは別に、物理化学的観点からの興味、すなわち反応に関与する励起状態の解明が期待されている。また錯体形成、あるいは電子移動過程が場合によっては光環状付加反応に重要な関係をもつことが指摘されている。一概に多重結合の光環状付加反応といっても、炭素-炭素二重結合(オレフィン)や炭素-酸素二重結合(カルボニル基)に関しては[2+2]型環化付加反応を主として、種々の反応例が知られており、かつ反応機構の研究も広汎に行なわれている。これに対し、炭素-窒素二重結合(イミノ結合)の光環状付加反応の例は極めて少なく、今迄に数例の反応が知られているに過ぎない。これはイミノ結合の光励起状態における無輻射失活が主な原因と考えられている。本研究の目的はこの種の失活の起こり得ない五員環状複素環にイミノ結合を封じ込み、その励起状態と光反応を研究したものである。さらにイミノ結合の光励起状態に対し、電気陰性度の大きい酸素原子の隣接基効果を研究したものである。こうしたねらいのもと、五員環オキシムエーテルの光化学の研究で、3-(p-シアノフェニル)誘導体(1<sub>CX</sub>)の炭素-窒素二重結合による光環状付加反応(2の生成)を見出すとともに、炭素-窒素二重結合による水素引抜き反応(3の生成)を見出した。本論文は第一章において炭素-窒素二重結合の光化学の歴史とその意義付けを第二章において2-アリールピロリン(4)、および4級塩のピロリニウム塩(5)、環内に酸素原子を導入し、ピロリン(4)の窒素原子に摂動を加えることを目的としたイソオキサゾリン(1)、オキサゾリン(6)の光付加反応で得られた新知見を述べ、第三章において環状イミノ化合物の光付加反応を系統的に論ずるため、物性データの測定と、動力学的研究から得られた結果を論ずる。

## 第二章 環状イミノ化合物の光付加反応

本章では2-フェニルピロリン(4)および関連化合物の光付加反応について研究した。一般にイミノ化合物では発光が認められているものが少なく、励起状態の研究は困難な点が多い。(4)の電子スペクトルにおいてはケイ光はみられなかったが、リン光スペクトル( $E_r$ : 74.1 kcal/mol)の観測に成功した。また種々の条件下、(4)の光反応を試みたが、いずれの場合にも、明確な生成物は得られない。これは光照射条件下で(4)はその励起エネルギーを速かに無輻射失活と系間交差、そして三重項からの発光で失い、基底状態にもどるものと考えられる。この考察を基にして、ピロリン骨格が光反応を起こすためには次の3種の条件を満たす必要があるものと考えた。1)  $^1(\pi, \pi^*)$ の寿命を長くする。2) 最低励起三重項を( $n, \pi^*$ )にする。3) 電子移動反応を誘起する。予想の通り、ピロリン(4)の窒素原子をプロトン化した2-フェニルピロリニウム塩(5)の電子スペクトルにおいてはリン光が消失し、新たに励起一重項状態からのケイ光がみられるようになった。同時にメタノール中、フランとの光照射において(5)とフランと

の電子移動反応により生成したと考えられるピロリジン誘導体(8), および[2+2]環状付加体(7)の2次分解物とみられる(9), (10)が生成することを見出した。また(5)は-35~-40°Cの低温光照射で室温条件下では単離されなかった環状付加体(7)を生成した。

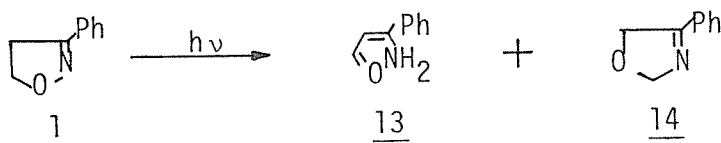
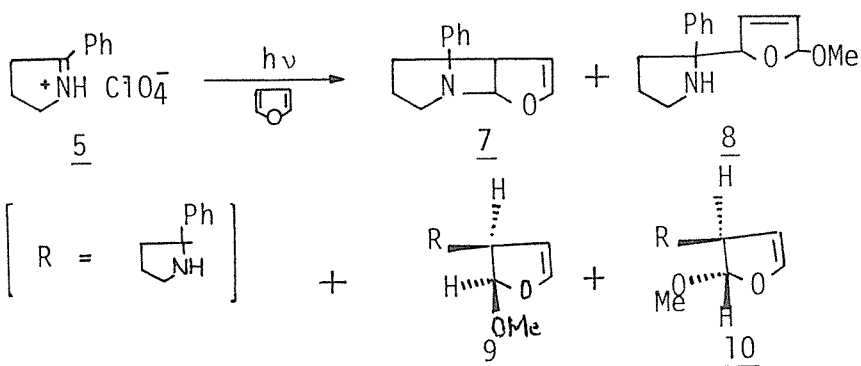
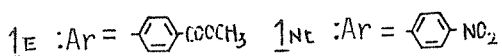
次に2-フェニルピロリン(4)の効率の良い系間交差を促している環内窒素原子上の不对電子によるスピン-軌道相互作用の効果を酸素原子の導入で抑制することを目的として2-フェニル-2-オキサゾリン(6)の光反応を検討した。この場合にも電子スペクトルにおいてはリン光スペクトルの他に2種類のケイ光を観測することができた。しかしながら、(6)の光環状付加反応、電子移動反応等を見出すことはできなかった。その反面、酸素原子の効果に加え、p-シアノフェニル基を導入し、相手分子との電子的相互作用を強化した(6<sub>CN</sub>)においてはフラン、インデン中で光照射すると(11), (12)のごとき光付加体を生成することに成功した。2-フェニル体(6)は光化学的に不活性であるのに、2-(p-シアノフェニル)体(6<sub>CN</sub>)では光付加反応を起こすという事実を見出したので改めてピロリンの2-(p-シアノフェニル)誘導体(4<sub>CN</sub>)の光反応を研究した。(4<sub>CN</sub>)の電子スペクトルは(4)のそれと類似した傾向を示し、フラン中の光照射でも付加体の生成は認められなかった。従ってオキサゾリン(6)の酸素原子はイミノ結合の光付加反応の活性化に重要な役割を果しているものと結論付けた。(6)の異性体のイソオキサゾリン(1)の光反応については清水が修士論文(1977)において3-フェニル体(1)は窒素-酸素結合の開裂を起こし、(13), (14)を良好な収率で与えること、また3-(p-シアノフェニル)体(1<sub>CN</sub>)はベンゼンとの光環状付加体(15)を生成することを述べている。さらに河村は修士論文(1979)において、この光環状付加反応をさらに拡張し、電子豊富二重結合を有するフラン、チオフェンとの環状付加体(16)が立体選択的、配向選択的に生成することを明らかにした。この結果をオキサゾリン(6)の結果と考え合わせると(1<sub>CN</sub>)で光環状付加が起こるのは環内窒素原子への酸素原子の効果と電子吸引性置換基の両者が作用した結果であると結論した。事実3-フェニル体(1)のフランとの光反応を試みたところ、この場合には骨格の窒素-酸素開裂反応が起こるのみで環状付加体は得られなかった。2-イソオキサゾリンの3-位に数種の電子吸引性置換基を有する誘導体(1<sub>CN</sub>)~(1<sub>NH</sub>)を合成し、光反応を研究した。これらの誘導体の電子スペクトルはリン光は観測されず、新たに強いケイ光スペクトルが観測された。2-イソオキサゾリン類では例外的にp-アセチルフェニル体(1<sub>COME</sub>)においてリン光を見出した。また相手分子として様々の電子豊富化合物との光反応を系統的に行なったが、光付加反応するのは(1<sub>CN</sub>), (1<sub>E</sub>)のみであった。(1<sub>CN</sub>), (1<sub>E</sub>)とベンゼンとの環状付加体(15)の単離収率は2~9%と低いが、ベンゼンと(1<sub>CN</sub>)の光反応を高速液体クロマトグラフィーで追跡した結果、光反応初期段階では2-イソオキサゾリン(1<sub>CN</sub>)の光反応の主反応であることを明らかにした。

### 第三章 環状イミノ化合物の励起状態の考察および反応機構

本章では環状イミノ化合物の光付加反応を系統的に考察した。まず物性データの測定と光付加反応の反応機構の解析のための動力学的研究を行なった。環状イミノ化合物(1), (4), (5),

(6)の紫外吸収スペクトルにおける吸収極大では(1), (5)は(4)より長波長シフトしている。発光スペクトルでは(4)が励起三重項からのリン光のみを示すのに対し, (1), (5), (6)ではいずれもケイ光が観測される点が特徴的である。光反応性との関連でもケイ光の有無と相関関係のあることは一重項状態の関与を意味する。一連の環状イミノ化合物の光反応に対してシアノ基等電子吸引性基の導入が顕著な効果を及ぼす事実は相手分子との電荷移動相互作用が重要となっていることを反映しているものと推測した。こうした傾向を証明する手がかりとして環状イミノ化合物のポーログラフ半波酸化還元電位の測定を行なった。また数種の2-イソオキサゾリン誘導体のイオン化ポテンシャルの値と酸化電位の値を比較して良い直線関係の成り立つことを見出した。この結果は2-イソオキサゾリン誘導体のフロンティア軌道のエネルギー準位と酸化電位の関係を明らかにした。さらに環状イミノ化合物のイミン炭素の $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの測定を行ない, ピロリン(4)に比べ, (1), (6)ではいずれもイミン炭素の化学シフトは高磁場シフトを示し, (1), (6)の環内酸素原子の電子供与性の程度を明らかにした。また3-アリール-2-イソオキサゾリン(1)のアリール基がイミン炭素の化学シフト値におよぼす効果は電子供与性, 吸引性の置換基のいずれもが化学シフトを高磁場シフトさせる。この現象は吸引基では環内酸素原子の不対電子が炭素-窒素二重結合を介してアリール基に流れこんでいるような寄与(17)一分子内CTによるものと考察した。以上の物性データに基づく環状イミノ化合物の電子状態の考察に加え, 前章の光付加反応の機構について検討した。ピロリニウム塩(5)の光反応における生成物(8)は電気分解でもたらされるフランカチオンラジカルの反応と考えられ, 同型の生成物が得られていること, 電子移動の自由エネルギー変化( $\Delta G^*$ )が大きな負の値を示すことから, フランから(5)への電子移動反応による生成物と考えて妥当である。また[2+2]環状付加体(11)は類似化合物のスペクトルデータとの比較検討からanti-体である。(7)が単一の生成物として得られる点, および低温で生成, 単離されるという光反応の温度効果は中間体としてエキシプレックス(励起錯体)を経由することを示唆する。生成物(9), (10)は環状付加体(7)の加溶媒分解による2次生成物である。オキサゾリン( $6_{\text{CN}}$ )の光付加反応においても, フランとは単一のanti型付加体(11)が生成するので, やはりエキシプレックスを経る可能性が大きい。(12)の生成は( $6_{\text{CN}}$ )とインデンとの[2+2]環状付加体の酸触媒によるアゼチジン環の開裂, 脱アセタール化に帰因する。2-イソオキサゾリン(1)の光反応では分光学的実験と動力学的実験をあわせ行ない, 詳細な考察を行なった。すなわち, 2-イソオキサゾリンの窒素-酸素結合の光開裂反応の量子収率と一重項励起エネルギー( $E_s$ )の間には明確な相関関係があり, 90kcal/molの一重項エネルギー( $E_s$ )に満たない2-イソオキサゾリンの光反応性は著しく乏しいことを指摘した。またこの開裂反応の量子収率は非極性溶媒で高く, 極性溶媒では低下する。これは極性溶媒中では2-イソオキサゾリンの分子内CT状態が安定化し, 窒素-酸素結合の開裂が起こりにくくなったものと考察した。フラン等との光環状付加反応に関与する励起状態の多重度についてはケイ光消光と反応消光のそれぞれのStern-Volmerプロットの解析を行ない, 等しい $kq\tau$ 値が得られることから励起一重項状態からの反応である

ことを明らかにした。しかしながら 2-イソオキサゾリンのケイ光のフランによる消光はフランの励起一重項エネルギーの方が大きいので単なるエネルギー移動による消光ではあり得ず、エキシプレックス形成、あるいは電子移動消光のような化学消光と考えている。その結果、エキシプレックスを経由する機構を仮定し、Stern-Volmer プロットの解析を行ないケイ光消光に関与しているエキシプレックスが光環状付加反応の中間体としても存在することを明らかにした。この研究は炭素-窒素二重結合の光化学において窒素原子上に存在する不対電子の効果を解明し、また炭素-窒素二重結合の光環状付加反応において電荷移動相互作用が重要な役割をもつことを示したものである。まだ不明の点も少なくないが、炭素-窒素二重結合の光励起状態と反応性の関係に新局面を拓いたものと考えている。



## 論文審査の結果の要旨

イミノ結合(炭素-窒素二重結合)の光励起状態は、相当する炭素-炭素二重結合および炭素-酸素二重結合の光励起状態にくらべ無輻射失活が起り易いので、光付加反応の報告は極めて少い。本論文はこの種の失活をおさえる目的で、イミノ基を五員環に封じこめた複素環化合物において、光反応性に対する酸素原子の隣接基効果、イミニウム塩の生成効果および電子移動によるエキシプレックスの関与を研究したものである。

本論文は3章よりなり、第1章においては炭素-窒素二重結合の光化学の歴史を調査し、本研究の目的と意義を概説した。第2章においては2-アリールピロリン、その4級塩のピロニウム塩、2-フェニルオキサゾリンおよび3-フェニルイソオキサゾリンの吸収および発光スペクトルを研究し、相互に著しい違いのあることを見出したのみならず、光反応にも相違をもたらしていることを見出した。かつこれらの相違は炭素-窒素二重結合の  $n, \pi^*$  励起に対するプロトン付加の効果および電気陰性度の大きい酸素原子の摂動によりおこるという興味ある提案を行った。また2-アリールオキサゾリンにおいてはアリール基ヘシアノ基を導入することによって、光付加反応がおこることを発見した。第3章においては前章において見出された光付加反応の統一的解釈を求めて、各種五員環状イミノ化合物の電子スペクトルの比較、半波酸化還元電位の測定、および多数の2-イソオキサゾリン誘導体のイオン化ポテンシャル、 $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの測定を行った。得られた結果はまだ充分とはいえないが、イソオキサゾリン類においては、光開裂反応の量子収率と一重項エネルギーの間に相関関係があることを見出した。また、3-アリールイソオキサゾリンとフランの光付加反応において、前者のケイ光の消光と反応の消光の関係から、中間にエキシプレックスを経由する反応機構を提案した。本論文によって明らかにされた結果はイミノ結合(炭素-窒素二重結合)の光化学において窒素原子上に存在する不対電子の効果に対して、実験的に新しい解釈を加えたものである。また、炭素-窒素二重結合の光環化付加反応において、電荷移動相互作用が重要な役割をもつことを示したものである。

これは河村保彦が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示しており、よって河村保彦提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。